

⑬ 日本国特許庁 (JP)
⑭ 公開特許公報 (A)

⑮ 特許出願公開
昭59—227726

⑯ Int. Cl.³
C 01 G 25/00
B 24 D 3/00
C 04 B 31/16

識別記号 庁内整理番号
7202—4G
6551—3C
6977—4G

⑰ 公開 昭和59年(1984)12月21日
発明の数 1
審査請求 有

(全 9 頁)

⑱ アルミナ—ジルコニア—チタニア系研削材

⑲ 発明者 谷口正明
堺市石津北町90番地日本研磨材
工業株式会社内

⑳ 特 願 昭58—102289

㉑ 出 願 昭58(1983)6月7日

㉒ 発明者 岩田昭
堺市石津北町90番地日本研磨材
工業株式会社内

㉓ 発明者 津田幸二
堺市石津北町90番地日本研磨材
工業株式会社内

㉔ 発明者 玉巻雅弘
堺市石津北町90番地日本研磨材
工業株式会社内

㉕ 出 願 人 日本研磨材工業株式会社
堺市石津北町90番地

㉖ 代理人 弁理士 大島泰甫

明 細 書

1. 発明の名称

アルミナ—ジルコニア—チタニア系
研削材

2. 特許請求の範囲

(1) アルミナにジルコニア及びチタニアを添加溶解し、急冷してなるアルミナ—ジルコニア—チタニア系研削材において、さらに他の溶解添加物として酸化イットリウム又は酸化イットリウムを含む稀土類化合物を含有するアルミナ—ジルコニア—チタニア系研削材。

(2) 酸化イットリウムの添加量が、アルミナ、ジルコニア、及びチタニアの全量に対し0.05wt%を超え7wt%に至る特許請求の範囲第1項記載のアルミナ—ジルコニア—チタニア系研削材。

(3) 酸化イットリウムを含む稀土類化合物の添加量が、アルミナ、ジルコニア及びチタニアの全量に対し0.05wt%を超え7wt%に至る特許請求の範囲第1項記載のアルミナ—ジルコニア—チタニ

ア系研削材。

3. 発明の詳細な説明

この発明はアルミナ—ジルコニア—チタニア系研削材における研削性能の改良に関するものである。

一般にアルミナ—ジルコニア系砥粒は、ここ数年間において特殊鋼やステンレス鋼等の鉄鋼材料のスナッキング用として急速に伸びてきた砥粒である。すなわちアルミナ系砥粒に比して耐摩耗性並びに抗破砕性等の研削性能に優れ、高圧下において優秀な研削力を発揮することがその主因であるが、本発明者が先に開示した 特公昭48—35594号公報所載の発明では、それにも増してさらに一層すぐれた研削性能を具備するアルミナ—ジルコニア—チタニア系研削材を提供し得たものであった。

すなわち、アルミナにジルコニアを加えるとともに、そのジルコニア量に対し5～30wt%の酸化チタンをさらに添加して溶解し、急冷するといふもので、ジルコニア本来の転移現象に着目し、

高温型正方晶結晶を常温において25~30%程度残存させ、もって耐摩耗性、抗破砕性等の研削性能の向上に寄与せしめたものであった。

ところで近時では研削方法も次第に変化する傾向にあって、重研削という分野においても細分化され、その中でも特に重研削の中の軽研削分野への転換が技術の進歩に従い顕著になりつつある外、チタン合金に対する研削といった研削材上新分野への応用も増大しつつある。このような中にあってこれらの分野に対し良好に適應する研削材が今日とみに要求されるところであるが、この場合、要求される研削性能は前記アルミナ-ジルコニア-チタニア系研削材にも増して更にシビアなものとならざるを得ないものがあり、未だ満足できる研削材を得るに至っていないのが現状である。

すなわち上記のごとき用途に適應させるためには、どちらかといえばジルコニア量を比較的多量とした例えばジルコニア量40%タイプのアルミナ-ジルコニア共晶体からなる研削材を提供する必要があるが、この場合では、前述のチタニア添

加によるアルミナ-ジルコニア-チタニア系研削材であっても高温型正方晶結晶の残存率は未だ極めて低く、添加効果は乏しいものであり、また結晶混合物中に結晶の大きさがmax20 μ もある初品の α -Al₂O₃が10~15%程度の比率で析出することから、所定の共晶混合物を得られないといった問題点を有していたものである。

そこでこの発明の目的とするところは、重研削の中でも特にその軽研削に対し、またさらにチタン合金に対して格別に良好に適應して使用することができるようにする為、正方晶結晶の残存率を飛躍的に高め、かつ初品の α -Al₂O₃の析出率を減少させ、もって研削性能が一段と向上したアルミナ-ジルコニア-チタニア系研削材を提供しようとするところにあり、その特徴とするところは、アルミナ-ジルコニア-チタニア系研削材において、さらに他の添加物として酸化イットリウムまたは酸化イットリウムを含む稀土類鉱物を含有させた、いわばアルミナ-ジルコニア-チタニア-イットリア系研削材としたところにある。

すなわち添加物としてチタニアの外、酸化イットリウムまたは酸化イットリウムを含む稀土類鉱物をさらに添加混入して溶解し、急冷化することにより上記目的を十分かつ良好に達成した研削材を得たものであって、特に酸化イットリウムまたは酸化イットリウムを含む稀土類鉱物の添加量が、アルミナ、ジルコニア及びチタニアの全量に対し0.05wt%を超え7wt%に至る範囲内においては、ジルコニアの正方晶結晶を70~100%の残存率で晶出させることができたものであり、しかも同範囲内においては初品の α -Al₂O₃の析出率を5wt%以下に抑えることができたものである。

なお無論7wt%以上もしくは0.05wt%以下の添加量であってもジルコニア正方晶結晶の残存率は従来に比して比較的大きな値を示し、かつ初品の α -Al₂O₃の析出率を若干抑制する傾向はあるが、7wt%以上の添加では研削性能の向上の点から好ましくない立方結晶の析出につながり、0.05wt%以下では著しい効果は現われないこ

とから、0.05wt%を超え7wt%に至る範囲内が適切で、特に1~5wt%の範囲内が最も好ましい。

なおまた、比較的小量のジルコニア量、例えば25%タイプのアルミナ-ジルコニア共晶結晶を含む研削材に対しても、上述の比較的多量のジルコニア量のアルミナ-ジルコニア共晶体からなる研削材と同じく、正方晶ジルコニアの残存率が極めて高いことから、ジルコニアの転移点における容積変化が少なく、また残存した正方晶形ジルコニアが内部エネルギーを十分保有するに至り、良好な抗破砕性等の特性の向上が認められたものである。

次に本発明の実施例について説明する。

なお、本発明の実施例において使用する酸化イットリウム並びに酸化イットリウムを含む稀土類鉱物は第1表に示した分析値のものを用いた。

特開昭59-227726(3)

第 1 表

	酸化イットリウム (wt%)	酸化イットリウムを含む 稀土類化合物 (wt%)
Y ₂ O ₃	99.9	60
Fe ₂ O ₃	0.0015	0.013
Na ₂ O	0.0015	—
K ₂ O	0.0015	—
SiO ₂	0.001	0.05
La ₂ O ₃	—	<10
CeO ₂	—	<10
Nd ₂ O ₃	—	<10
Yb ₂ O ₃	—	6
Er ₂ O ₃	—	6.5
Sa ₂ O ₃	—	2

実施例 1.

塩粒中のジルコニアが40%となるように配合計算を行ない、バイヤー法アルミナ(99.0% Al₂O₃)50 kg、ジルコニア(96% ZrO₂)32.6 kgに、ジルコニアに対し重量パーセントで2.5%に相当する酸化チタン(95% TiO₂)0.8 kgを混合し、さらに酸化イットリウム(99.9% Y₂O₃)を前3種の全量に対し0.05、0.1、0.5、1、2.5、5、10wt%添加して、電気炉において95V300 kwで溶解し、しかる後急冷凝固して各種添加量についての溶解結造物を得た。

なお比較のために酸化イットリウムの添加量が0wt%である溶解結造物も同条件で結造した。

これらの結造物の分析値を第2表に示す。

(以下次頁)

第 2 表

試料番号	Y ₂ O ₃ 添加量 (wt%)	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	TiO ₂	Y ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O
1	0	56.94	41.61	1.20	—	0.05	0.12	0.08
2	0.05	57.43	41.25	1.09	0.03	0.04	0.13	0.03
3	0.1	57.91	40.75	1.05	1.06	0.05	0.14	0.04
4	0.5	57.65	40.85	1.02	0.27	0.03	0.14	0.04
5	1	57.12	40.88	1.10	0.64	0.05	0.16	0.04
6	2.5	55.92	41.30	1.03	1.52	0.05	0.14	0.04
7	5	55.16	40.45	1.05	3.09	0.04	0.18	0.03
8	10	52.47	40.12	1.11	6.05	0.05	0.17	0.03

次にこの得られた結造物をインペラブレーカー及びロールクラッシャーを用いて繰り返し粉砕を行ない、JIS R-6001に定められた粒度#24、#60で各々採取した。

粒度#24についてX線回折によるジルコニアの結晶形の比率を第3表に示す。

(以下次頁)

第 3 表

試料番号	1	2	3	4
試料番号	正方晶 Zr O ₂ (%)	正方晶 Zr O ₂ (%)	正方晶 Zr O ₂ (%)	立方晶 Zr O ₂ (%)
1	30.1	69.9	0	
2	32.1	67.9	0	
3	70.7	29.3	0	
4	87.9	12.1	0	
5	100	0	0	
6	100	0	0	
7	100	0	0	
8	85.8	0	14.2	

なお両図において、1はアルミナ-ジルコニア共晶体、2は α -Al₂O₃の初晶である。

第1図及び第2図からも明らかなごとく、酸化イットリウムを添加したものの方は若しく α -Al₂O₃の初晶の析出が抑制されており、所定の共晶混合物が得られていることが認められた。なお他の酸化イットリウムの添加のものにあっても同様の傾向があることが確かめられているが、添加量が0.05wt%では α -Al₂O₃の析出は10%程度あり、従来のものが10~15%程度であることからすると幾分その傾向が出ているとはいふものの、あまり著しい差はなかった。

次に粒度#60について研削性能の試験を行った。

すなわち研摩ベルトを作成し、研削テストを行なったものであり、その結果については第4表に示す。

なお研削テストは、使用するベルトサイズを100×2500mm、被研削材をSUS-304として、ベルトスピード150m/分、圧

特開昭59-227726(4)

X線回折の結果明らかなように、酸化イットリウムを添加すれば、添加しない従来のアルミナ-ジルコニア-チタニア系系結粒(試料番号1)に比し、正方晶の結晶が若しく増大する傾向にあることが認められ、特に1~5wt%の添加量では100%の正方晶結晶が晶出していることが認められた。また添加量が0.05wt%では一応正方晶の晶出の増大傾向はあるものの、従来のものとあまり大差はなく、また10wt%を超えると立方晶の析出が認められた。

一方、この同じ粒度#24のものであって、例えば従来のもの(試料番号1)と酸化イットリウム添加量0.5wt%(試料番号3)のものについて金属顕微鏡を用いて初晶の α -Al₂O₃の析出状態を観察したところ、第1図(A)(B)及び第2図(A)(B)に示される様な結果が出た。いずれも倍率は×100で、第1図(A)(B)は試料番号1のものの拡大写真及びその模式図、第2図(A)(B)は試料番号3のものの拡大写真及びその模式図である。

力5kgで、10分間研削を行なったものであり、第4表はその研削によって得られた累積研削量をもって比較したものである。

また括弧内は従来のもの(試料番号1)を100とした場合の比較値を示す。

第 4 表

試料番号	累積研削量 (g)
1	94.4 (Ratio 100)
2	95.0 (" 100)
3	113.0 (" 120)
4	115.7 (" 123)
5	119.2 (" 126)
6	120.6 (" 128)
7	120.4 (" 127)
8	96.0 (" 101)

また第3図における曲線(a)は、この第4表における累積研削量値をプロットしたグラフであ

特開昭59-227726(5)

る。

上記第4表あるいは第3図から明らかなように、酸化イットリウムを添加する共晶粒は酸化イットリウムを添加しない従来のものに比して極めて優れた研削力を発揮することが認められた。

因みにこの結果は略第3表に示したジルコニア正方晶結晶の比率に対応しているものであって、添加量0.05wt%のものでは従来のものとあまり大差はなく、1.0wt%を超えると立方晶の析出に伴い従来のものよりダウンする傾向がみられる。

しかしながら酸化イットリウムの添加は、全体としては研削力の増大傾向を著しくするものであり、しかもこのテスト結果がわずか10分間の研削時間における比較であることを考えたとき、実際の使用にあっては極めて優れた研削性能の向上に寄与し得るものである。

実施例2。

砥粒中のジルコニアが40%となるように配合計算を行ない、バイヤー法アルミナ(99.6% Al_2O_3) 50 kg、ジルコニア(96%

ZrO_2) 32.6 kgに、ジルコニアに対し重量パーセントで2.5%に相当する酸化チタン(95% TiO_2) 0.8 kgを混合し、さらに酸化イットリウムを含む稀土類化合物(第1表に示す分析値のもの)を前3種の全量に対し1.2.5.5wt%添加して、電気炉において95V、300 kwで溶融し、しかる後急冷固化して各種添加量についての溶融製造物を得た。

これらの製造物の分析値を第5表に示す。なお試料番号1は前記実施例1と同じく酸化イットリウム無添加の従来のものである。

(以下次頁)

第5表

試料番号	Y_2O_3 を含む稀土類化合物の添加量(wt%)	Al_2O_3	ZrO_2	TiO_2	※	Fe_2O_3	SiO_2	Na_2O
1	0	56.04	41.61	1.20	—	0.05	0.12	0.08
9	1	57.35	40.97	1.04	0.42	0.05	0.13	0.03
10	2.5	56.55	41.04	1.09	1.05	0.05	0.16	0.04
11	5	56.19	40.33	1.12	2.11	0.05	0.17	0.03

※ Y_2O_3 その他稀土類

次にこの得られた製造物をインペラブレーカー及びローラクラッシャーを用いて繰り返し粉碎を行ない、JIS R-6001に定められた粒度#24、#60で各々採取した。

粒度#24についてX線回折によるジルコニアの結晶形の比率を第6表に示す。

(以下次頁)

1 2 第6表 3 4

試料番号	正方晶ZrO ₂ (%)	単斜晶ZrO ₂ (%)	立方晶ZrO ₂ (%)
1	30.1	69.9	0
9	96.4	3.6	0
10	100.0	0	0
11	100.0	0	0

特開昭59-227726(6)

X線回折の結果明らかなように、酸化イットリウムを含む稀土類鉱物を添加すれば、酸化イットリウムの添加の場合と同じく、添加しないアルミナ-ジルコニア-チタニア系砥粒（試料番号1）に比し、正方晶の結晶が著しく増大する傾向があることが認められ、2.5～5wt%の添加量では100%の正方晶結晶が晶出していることが認められた。

次に粒度#60について研削性能の試験を行なった。

試験条件は実施例1と同様である。その結果については第7表に示す。

1 第7表 2

試料番号	累積研削量 (g)
1	94.4 (Ratio 100)
9	118.7 (" 126)
10	120.0 (" 127)
11	119.2 (" 126)

また第3図における曲線(b)はこの第7表における累積研削量をプロットしたグラフである。

上記第7表あるいは第3図から明らかなように、酸化イットリウム添加の実施例1の場合と同様に、酸化イットリウムを含む稀土類鉱物を添加する共晶砥粒においても優れた研削力を発揮することがみとめられた。

実施例3.

砥粒中のジルコニアが40%になるように配合計算を行ない、バイヤー法アルミナ50 kg、ジルコニア32.6 kgにジルコニアに対して重量パーセントで5.15wt%の酸化チタン1.7、4.9 kgを混合し、酸化イットリウムを前3種の混合物に対し重量パーセントで0.5wt%添加したものについて結晶物の分析値、粒度#24についてのX線回折によるジルコニア結晶形の比率及び粒度#60についての累積研削量を測定した。

その結果をそれぞれ第8表、第9表及び第10表に示す。

なお比較のため、酸化チタン2.5wt%の添加

量のもの、及びそれぞれのチタニア添加量のものについての酸化イットリウム無添加の場合の値も併記した。

また試験方法はいずれも実施例1及び実施例2と同様である。

(以下次頁)

特開昭59-227726(7)

第 8 表

試料 番号	Ti O ₂ 添加量 (%)	Y ₂ O ₃ 添加量 (wt%)	Al ₂ O ₃	Zr O ₂	Ti O ₂	Y ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Si O ₂	Na ₂ O
1	2.5	0	56.94	41.61	1.20	—	0.05	0.12	0.00
4	2.5	0.5	57.65	40.85	1.02	0.27	0.03	0.14	0.04
12	5	0	57.05	40.63	2.06	—	0.03	0.18	0.04
13	5	0.5	56.78	40.71	2.04	0.25	0.04	0.15	0.03
14	15	0	54.16	39.72	5.91	—	0.03	0.14	0.04
15	15	0.5	53.41	40.24	5.83	0.29	0.04	0.15	0.04

第 9 表

試料番号	正 方 晶 Zr O ₂ (%)	単 斜 晶 Zr O ₂ (%)
1	30.1	69.9
4	17.9	12.1
12	33.0	67.0
13	90.2	9.8
14	34.2	65.8
15	93.6	6.4

第 10 表

試料番号	累積研削量 (g)
1	94.4 (Ratio 100)
4	115.7 (" 123)
12	95.0 (" 100)
13	112.5 (" 119)
14	92.0 (" 97)
15	117.3 (" 124)

上記表からも明らかなように、酸化チタンの添加量の増加に従い正方晶 Zr O₂ の残存率は増大傾向を示しているが、それにも拘らず酸化イットリウムの添加による著しい増大傾向が認められた。またこれに対応して研削力の増大傾向が累積研削量の数値結果から認められる。

実施例 4.

砥粉中のジルコニアが 2.5 % 並びに 3.2 % になるように配合計算を行ない、バイヤー法アルミナ (99.6 % Al₂ O₃) 50 kg 並びに 24.5 kg、ジルコニア (96 % Zr O₂) 16.6 kg 並びに 11.5 kg に、ジルコニアに対して、重量パーセントで 0.2、5、10、15、20、30、40 % の酸化チタン (95 % Ti O₂) を各々添加したものと、砥粉中のジルコニアが 2.5 % になるように配合計算を行ない、バイヤー法アルミナ (99.6 % Al₂ O₃) 50 kg、；ジルコニア (96 % Zr O₂) 16.6 kg に、ジルコニアに対して重量パーセントで 0.5、10、15、20、

30、40 % の酸化チタン (95 % Ti O₂) を添加し、さらに酸化イットリウムを前 3 種の物質全量に対して 0.5 wt % 添加したものをそれぞれ、電気炉を用いてアーク熱で溶解・急冷固化し、これを一般的な砥粒の生産方式に従って整粒し、JIS # 12 の砥粒とした。

これらのもの、すなわち酸化イットリウム無添加のジルコニア 2.5 % タイプ及び 3.2 % タイプのものと、酸化イットリウム添加のジルコニア 2.5 % タイプのものについて抗破砕性測定試験を行なった。抗破砕性測定には単粒圧壊強度を用いた。この方法は、試料を 1680 ~ 2000 ミクロンに整粒して、綿分法により小試料とし、その中からランダムに 100 個採取して、これを 2 トンアムスラー圧縮器で 1 個ずつ耐圧強度を測定して、その平均値を単粒圧壊強度とした。

これらの砥粒の単粒圧壊強度を第 11 表に、単粒圧壊強度と Ti O₂ / Zr O₂ との関係を第 4 図に示す。

特開昭59-227726(8)

第 11 表

試料番号	タイプ	TiO ₂ /ZrO ₂ (%)							
		0	2.5	5	10	15	20	30	40
16	Y ₂ O ₃ 無添加 ZrO ₂ 25% タイプ 2	46.0	48.8	51.8	61.0	60.0	58.9	52.2	46.7
17	Y ₂ O ₃ 無添加 ZrO ₂ 32% タイプ 4	46.3	47.5	53.8	63.0	63.3	62.0	49.3	45.0
18	Y ₂ O ₃ 無添加 ZrO ₂ 25% タイプ 5	48.1	—	55.8	64.7	64.2	63.3	54.1	48.0

第4図より明らかな様に、いずれのタイプにおいてもTiO₂/ZrO₂が重量パーセントで10~20%の範囲内で、max値を示し、40%になると低下するが、特に酸化イットリウムを添加したのものについては、ZrO₂25%タイプにあっては勿論、32%タイプと比較しても更にすぐれた抗酸蝕性を発現することが認められた。

以上のごとくこの発明は、アルミナにジルコニア及びチタニアを添加溶解し、急冷してなるアルミナ-ジルコニア-チタニア系研削材において、さらに他の溶解添加物として酸化イットリウムまたは酸化イットリウムを含む稀土類酸化物を含有させることにより、砥粒中にジルコニア正方晶結晶を最大100%残存させたものであり、また比較的ジルコニア量の多いアルミナ-ジルコニア共晶体からなる研削材にあって初晶のα-Al₂O₃の析出を5%以下に抑えたもので、研削性能を著しく向上させた研削材を提供し得たものである。

従って重研削の中でも特にその軽研削に対し、またさらにチタン合金に対して格別に良好に適用

して使用できるものである。

また比較的ジルコニア量の少ないアルミナ-ジルコニア共晶体を含む研削材にあっては従来と比較すればその抗酸蝕性等の特性において一段と向上し得たものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図(A)(B)は従来の酸化イットリウム無添加のアルミナ-ジルコニア共晶混合物(試料番号1)の拡大写真及びその模式図、

第2図(A)(B)はこの発明の一実施例である酸化イットリウム添加のアルミナ-ジルコニア共晶混合物(試料番号3)の拡大写真及びその模式図、

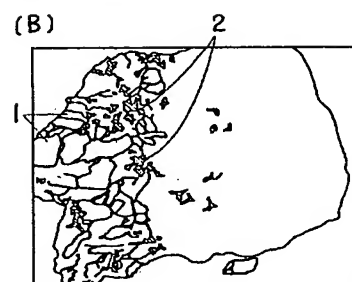
第3図は同実施例及び他実施例である酸化イットリウム添加の研削材及び酸化イットリウムを含む稀土類酸化物添加の研削材における酸化イットリウム等の添加量と累積研削量の関係図、

第4図はジルコニア量が比較的少ない研削材における酸化チタンの添加量と単粒圧強硬度との関係図である。

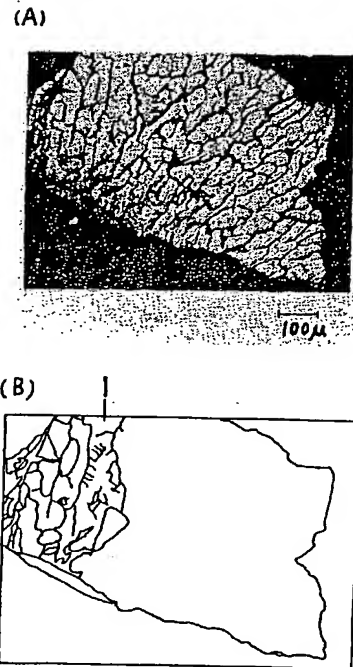
第 1 図 (A)



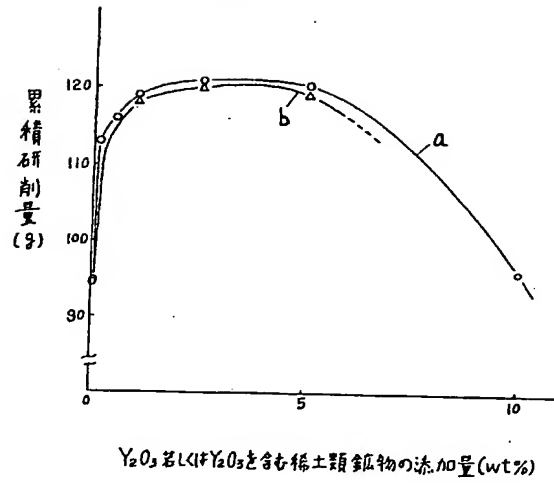
(B)



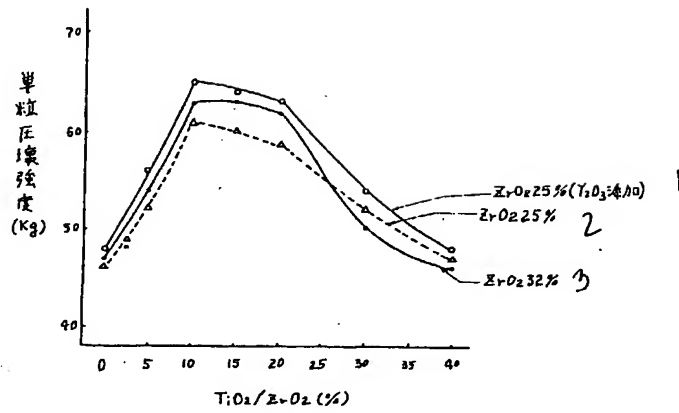
第2図



第3図



第4図



THIS PAGE BLANK (USPT